

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:	)	
	)	
<b>Grégory PLOS et al.</b>	)	
	)	
Application No.: New U.S. Patent Application	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Filed: April 1, 2004	)	Examiner: Unassigned
	)	
For: COSMETIC COMPOSITION FOR	)	
DYEING HUMAN KERATIN	)	
MATERIALS, COMPRISING AT	)	
LEAST ONE FLUORESCENT DYE	)	
AND AT LEAST ONE CATIONIC	)	
POLYMER, AND A DYEING	)	
PROCESS THEREFOR	)	

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 0304026, filed April 1, 2003, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 0304026.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:   
Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: April 1, 2004

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

04 DEC. 2003

Fait à Paris, le .....

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>1 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304026</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>1 AVR. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Catherine WATTREMEZ - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sinholle 92585 CLICHY cedex France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA03103/CW			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> composition de coloration pour matières kératiniques humaines comprenant un colorant fluorescent et un polymère cationique, procédé et utilisation			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.76.85.	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>1 AVRIL 2003</b> LIEU : <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304026</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 250899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA03103/CW		
<b>6 MANDATAIRE</b>				
Nom		WATTREMEZ		
Prénom		Catherine		
Cabinet ou Société		L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sinholle		
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.76.85.		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
<b>7 INVENTEUR (S)</b>				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Catherine WATTREMEZ  01 Avril 2003		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  L. MARIELLO		

**COMPOSITION DE COLORATION POUR MATIERES KERATINIQUES HUMAINES  
COMPRENANT UN COLORANT FLUORESCENT ET UN POLYMERE CATIONIQUE,  
PROCEDE ET UTILISATION**

5

L'invention concerne une composition comprenant au moins un colorant fluorescent particulier et au moins un polymère cationique dont la densité de charge est d'au moins 1 meq/g, ainsi que des procédés et dispositif mettant en œuvre ces compositions. La présente invention concerne de même l'utilisation d'une composition comprenant au moins un colorant fluorescent particulier et au moins un polymère cationique dont la

10

densité de charge est d'au moins 1 meq/g, pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines et plus particulièrement les fibres kératiniques comme les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement, ainsi que la peau foncée.

15

Il est fréquent que les personnes ayant une peau foncée désirent s'éclaircir la peau et utilisent dans ce but des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des agents de blanchiment.

Les substances les plus utilisées comme agent de blanchiment sont l'hydroquinone et ses dérivés, l'acide kojique et ses dérivés, l'acide azélaïque, l'arbutine et ses dérivés, seuls ou en association avec d'autres actifs.

20

Toutefois ces agents ne sont pas dépourvus d'inconvénients. En particulier, il est nécessaire de les utiliser de façon prolongée et en des quantités élevées, pour obtenir un effet de blanchiment de la peau. On n'observe pas un effet immédiat à l'application de compositions les comprenant.

25

En outre, l'hydroquinone et ses dérivés sont utilisés en quantité efficace pour voir apparaître un effet blanchissant. En particulier, l'hydroquinone est connue pour sa cytotoxicité vis-à-vis du mélanocyte.

Par ailleurs, l'acide kojique et ses dérivés présentent l'inconvénient d'être coûteux et de ne pouvoir, pour cette raison, être utilisés en quantité importante dans des produits à large diffusion commerciale.

30

Il subsiste donc le besoin de compositions cosmétiques permettant d'obtenir un teint plus clair, uniforme, homogène, d'aspect naturel, ces compositions présentant une transparence satisfaisante après application sur la peau.

35

Dans le domaine capillaire, Il existe principalement deux grands types de coloration capillaire.

Le premier est la coloration semi-permanente ou coloration directe qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification plus ou moins marquée résistant à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs et peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes. Les

40

colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des composés incolores ou faiblement colorés qui une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Il est souvent nécessaire d'associer aux bases d'oxydation et coupleurs, un ou plusieurs colorants directs afin de neutraliser ou de rabattre les nuances trop en reflets rouges, orangés ou dorés, ou au contraire d'accentuer ces reflets rouges, orangés ou dorés.

Parmi les colorants directs disponibles, les colorants directs nitrés benzéniques ne sont pas suffisamment puissants, les indoamines, les colorants quinoniques ainsi que les colorants naturels présentent une faible affinité pour les fibres kératiniques et de ce fait conduisent à des colorations qui ne sont pas assez résistantes vis à vis des différents traitements que peuvent subir les fibres, et en particulier vis à vis des shampooings.

En outre, il existe un besoin d'obtenir un effet d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines. Cet éclaircissement est obtenu classiquement par un procédé de décoloration des mélanines du cheveu par un système oxydant, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels. Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques et d'altérer leurs propriétés cosmétiques.

La présente invention a pour objet de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus et notamment de proposer une composition qui présente une bonne affinité tinctoriale pour les matières kératiniques et notamment les fibres kératiniques, de bonnes propriétés de ténacité vis à vis des agents extérieurs, et en particulier vis-à-vis des shampooings, et qui permettent également d'obtenir un éclaircissement sans altération de la matière traitée, plus particulièrement la fibre kératinique.

Il a donc été trouvé de façon inattendue et surprenante que l'utilisation de colorants fluorescents, en particulier ceux dans la gamme des orangés, en présence de polymères cationiques particuliers, permettait d'atteindre ces objectifs.

La présente invention a donc pour premier objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un polymère cationique présentant une densité de charge d'au moins 1 meq/g ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-



dialkylamino)phényl éthényle]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.

5 Un second objet de l'invention concerne un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, dans lequel on met en œuvre les étapes suivantes :

- a) on applique sur lesdites fibres une composition selon l'invention, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- 10 b) on rince éventuellement les fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les fibres,
- d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

15 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un polymère cationique présentant une densité de charge d'au moins 1 meq/g.

20 Un dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des fibres kératiniques, comprenant au moins un compartiment renfermant la composition selon l'invention, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant, constitue un autre objet de l'invention.

25 Les compositions de l'invention permettent en particulier une meilleure fixation du colorant fluorescent dans les matières kératiniques ce qui se traduit par un effet de fluorescence accru et à un effet d'éclaircissement supérieur à celui obtenu avec le colorant fluorescent utilisé seul.

On constate également une meilleure ténacité du résultat vis-à-vis des lavages ou shampoings.

30 Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

35 Comme cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un colorant fluorescent et au moins un polymère cationique dont la densité de charge est d'au moins 1 meq/g.

40 Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention un colorant qui est une molécule qui colore par elle-même, et donc absorbe la lumière du spectre visible et éventuellement de l'ultraviolet (longueurs d'onde allant de 360 à 760 nanomètres) mais

qui, contrairement à un colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

5 Un colorant fluorescent selon l'invention est à différencier d'un agent éclaircissant optique. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement azurants optiques, ou "brighteners", ou "fluorescent brighteners", ou "fluorescent brightening agents", ou "fluorescent whitening agents", ou "whiteners", ou encore "fluorescent whiteners" en terminologie anglo-saxonne, sont des composés transparents incolores, qui ne colorent pas, car il n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les Ultra Violets  
10 (longueurs d'onde allant de 200 à 400 nanomètres), et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueurs d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

15 Enfin, le colorant fluorescent mis en œuvre dans la composition est soluble dans le milieu de la composition. Précisons que le colorant fluorescent est différent en cela d'un pigment fluorescent qui lui, n'est pas soluble dans le milieu de la composition.

20 Plus particulièrement, le colorant fluorescent utilisé dans le cadre de la présente invention, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.

25 Par ailleurs, selon une caractéristique de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, un 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion  
30 est un halogénure.

Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, de composé choisi parmi les colorants fluorescents hétérocycliques monocationiques azoïques, azométhiniques ou  
35 méthiniques.

Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention sont des colorants dans la gamme des orangés.

40 De préférence, les colorants fluorescents de l'invention conduisent à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650

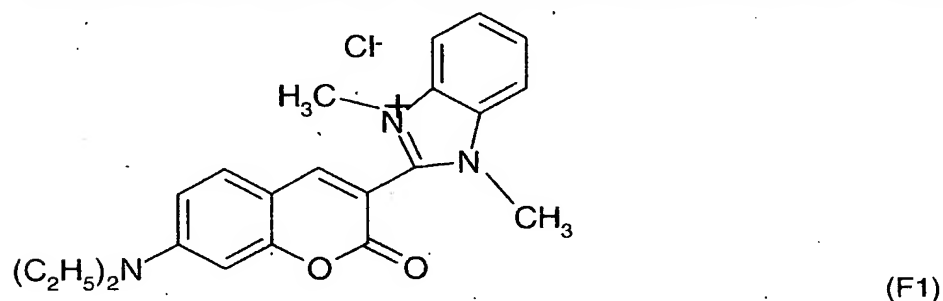
nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

Certains des colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus en eux-mêmes.

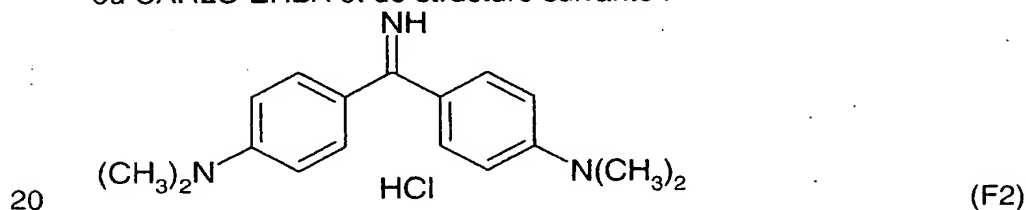
A titre d'exemples de colorants fluorescents susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, on peut citer parmi eux :

- le Jaune Brillant B6GL commercialisé par la société SANDOZ et de structure suivante :

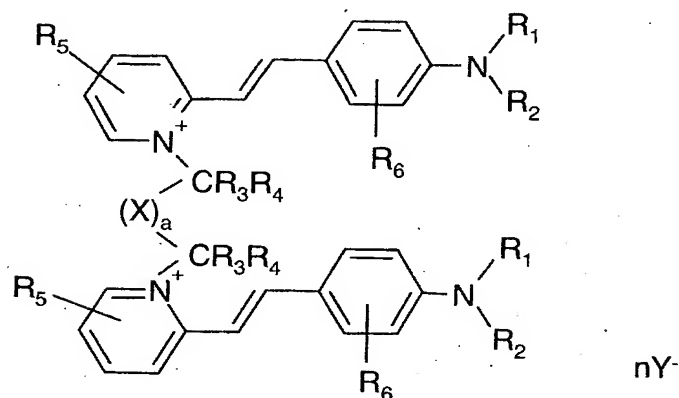


- le Basic Yellow 2, ou Auramine O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH ou CARLO ERBA et de structure suivante :



monochlorhydrate de 4,4'-(imidocarbonyl)bis(N,N-diméthylaniline) - CAS number 2465-27-2.

On peut aussi citer les composés de formule suivante :



(F3)

dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- 5    • un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10    • un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 15    • R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 20    • R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;
- 25    R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;
- 30    R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement

substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- 5       • un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10       • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- 15       • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- 20       • un radical dicarbonyle ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y<sup>-</sup>, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

- 25       n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

Rappelons que les termes hétéroatomes, représentent un atome d'oxygène ou d'azote.

- 30       Parmi les groupements porteurs de tels atomes, on peut citer entre autres les groupements hydroxyle, alcoxy, carbonyle, amino, ammonium, amido (-N-CO-), carboxyle (-O-CO- ou -CO-O-).

En ce qui concerne les groupements alcényles, ces derniers comprennent une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturée (-C=C-), et de préférence une seule double liaison carbone-carbone.

- 35       Dans cette formule générale, les radicaux R1 et R2, identiques ou non, représentent plus particulièrement :

- 40       • un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle, amino, ammonium, d'un atome de chlore ou de fluor ;

- un radical benzyle, phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle ou alcoxy comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone ;
- avec l'atome d'azote, un radical hétérocyclique du type pyrrolo, pyrrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolium, pyrazolino, pipérazino, morpholino, morpholo, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu et/ou substitué par un atome d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupement portant un atome d'azote et/ou d'oxygène.

10

En ce qui concerne les radicaux amino ou ammonium précités, les radicaux portés par l'atome d'azote peuvent ou non être identiques et représenter plus particulièrement un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical arylalkyle dans lequel, plus spécialement, le radical aryle comprend 6 atomes de carbone et le radical alkyle 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

15

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> substitué par un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> portant un groupement amino ou ammonium ; un radical chloroalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyle C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> interrompu par un atome d'oxygène ou groupement en portant un (par exemple ester) ; un radical aromatique comme les phényle, benzyle, 4-méthylphényle ; un radical hétérocyclique tel que les radicaux pyrrolo, pyrrolidino, imidazolo, imidazolino, imidazolium, pipérazino, morpholo, morphollino, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou aromatique.

25

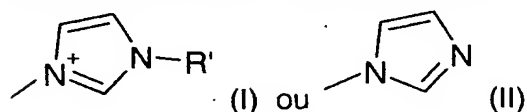
De préférence, les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle, n-propyle ; le 2-hydroxyéthyle ; un radical alkyltriméthylammonium ou alkyltriéthylammonium, le radical alkyle étant linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical (di)alkylméthylamino ou (di)alkyléthylamino, le radical alkyle étant linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>3</sub> ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> avec n nombre entier variant de 2 à 6 ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>3</sub> ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>.

35

Les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, peuvent aussi représenter un radical hétérocyclique du type pyrrolidino, 3-amino pyrrolidino, 3-(diméthyl)amino pyrrolidino, 3-(triméthyl)amino pyrrolidino, 2,5-diméthylpyrrolo, le 1H-imidazole, 4-méthyl pipérazino, 4-benzyl pipérazino, morpholo, 3,5-(ter-butyl)-1H-pyrazolo, 1H-pyrazolo, 1H-1,2,4-triazolo.

40

Les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, peuvent aussi représenter être reliés de manière à former un hétérocycle de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles  $R'$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_3$ ,  
 5 - $CH_2CH_2OH$ , - $CH_2CH_2OCH_3$ .

Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention,  $R_5$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou de chlore, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est précisé que le substituant  $R_5$ , s'il est différent de l'hydrogène, se trouve avantageusement en position(s) 3 et/ou 5 par rapport au carbone du cycle portant l'azote substitué par les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , et de préférence en position 3 par rapport à ce carbone.

15 Avantageusement, les radicaux  $R_5$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_4$  ; - $O-R'_5$  avec  $R'_5$  représentant un radical alkyle linéaire en  $C_1$ - $C_4$  ; - $R'_5-O-CH_3$  avec  $R'_5$  représentant un radical alkyle linéaire en  $C_2$ - $C_3$  ; - $R'_5-N(R''_5)_2$  dans laquelle  $R'_5$  représente un radical alkyle linéaire en  $C_2$ - $C_3$ ,  $R''_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

De préférence  $R_5$ , identiques ou non, représentent l'hydrogène, un méthyle, un méthoxy, et de préférence,  $R_5$  représente un atome d'hydrogène.

25 Selon un mode de réalisation particulier, les radicaux  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_4$  ; - $X$  avec  $X$  représentant un atome de chlore, de brome ou de fluor ; - $R'_6-O-R''_6$  avec  $R'_6$  représentant un radical alkyle linéaire en  $C_2$ - $C_3$  et  $R''_6$  représente le radical méthyle ; - $R'_6-N(R''_6)_2$  avec  $R'_6$  représentant un radical alkyle linéaire en  $C_2$ - $C_3$ ,  $R''_6$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, - $N(R'_6)_2$  dans laquelle  $R'_6$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en  $C_2$ - $C_3$  ; - $NHCOR'_6$  avec  $R'_6$  représentant un radical alkyle en  $C_1$ - $C_2$ , un radical chloroalkyle en  $C_1$ - $C_2$ , un radical - $R''_6-NH_2$  ou - $R''_6-NH(CH_3)$  ou - $R''_6-N(CH_3)_2$  ou - $R''_6-N^+(CH_3)_3$  ou - $R''_6-N^+(CH_2CH_3)_3$  avec  $R''_6$  représentant un radical alkyle en  $C_1$ - $C_2$ .

35 Il est précisé que le substituant  $R_6$ , s'il est différent de l'hydrogène, se trouve de préférence en position 2 et/ou 4 par rapport à l'atome d'azote du cycle pyridinium, et de préférence en position 4 par rapport à cet atome d'azote.

Plus particulièrement ces radicaux  $R_6$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et de préférence,  $R_6$  représente un atome d'hydrogène.

- 5 En ce qui concerne les radicaux  $R_3$ ,  $R_4$ , ces derniers, identiques ou non, représentent avantageusement un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, plus spécialement un radical méthyle. De manière préférée,  $R_3$  et  $R_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène.
- 10 Comme indiqué plus haut, X représente :
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome, par au moins un groupement porteur d'au moins un hétéroatome et/ou par au moins un atome d'halogène ;
  - 15 • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
  - 20 • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement
  - 25 comprenant au moins un hétéroatome ;
  - un radical dicarbonyle.

En outre, il est indiqué que le groupement X peut porter une ou plusieurs charges cationiques.

- 30 Ainsi, X peut représenter un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, et peut être substitué et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et/ou par un ou plusieurs groupements porteurs d'au moins un hétéroatome, et/ou par un atome de fluor. Parmi les groupements de ce type, on peut citer tout particulièrement les groupements
- 35 hydroxyle, alcoxy (avec notamment un radical R de type alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ), amino, ammonium, amido, carbonyle, carboxyle ( $-COO-$ ,  $-O-CO-$ ) avec notamment un radical de type alkyloxy.

- Notons que l'atome d'azote, s'il est présent, peut se trouver sous une forme quaternisée ou non. Dans ce cas, le ou les deux autres radicaux portés par l'atome d'azote quaternisé
- 40 ou non, sont identiques ou non et peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , de préférence le méthyle.



Selon une autre variante, le groupement X représente un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, du type imidazolo, pyrazolo, triazino, pyridino, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence un radical hydroxyle), ou par un atome d'halogène. A noter que le groupement amino est de préférence lié à l'hétérocycle.

Conformément à une autre possibilité, le groupement X représente un radical aromatique (comprenant de préférence 6 atomes de carbone) ou diaromatique condensé ou non (comprenant notamment de 10 à 12 atomes de carbone), séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote, et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (comme un radical carbonyle, carboxyle, amido, amino, ammonium).

Il est à noter que le radical aromatique, de préférence un radical phényle, est relié aux groupements  $CR_3R_4$  par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,2 ; 1,3 ou 1,4, de préférence en positions 1,3 et 1,4. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,4, porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1,4 par rapport à l'un des groupements  $CR_3R_4$ . Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,3, porte un substituant, ce dernier est situé de préférence en position 1 ou 3 par rapport à l'un des groupements  $CR_3R_4$ .

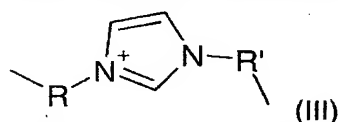
Au cas où le radical est diaromatique, il est de préférence non condensé et comprend deux radicaux phényles séparés ou non par une liaison simple (soit un carbone de chacun des deux cycles) ou par un radical alkyle, de préférence de type  $CH_2$  ou  $C(CH_3)_2$ . De manière préférée, les radicaux aromatiques ne portent pas de substituant. Il est à noter que ledit radical diaromatique est relié aux groupements  $CR_3R_4$  par l'intermédiaire de liaisons en positions 4,4'.

A titre d'exemples de groupements X convenables, on peut citer notamment les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 13 atomes de carbone tels que méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, n-butylène, pentylène, hexylène ; le 2-hydroxypropylène, le 2-hydroxy n-butylène ; les radicaux alkylènes en  $C_1$ - $C_{13}$ , substitués ou interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, et/ou groupements

portant au moins un hétéroatome (hydroxyle, amino, ammonium, carbonyle, carboxyle, par exemple) tels que  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ , le 1,6-didéoxy-d-mannitol,  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{CO}-\text{CO}-$ , le 3,3-diméthylpentylène, le 2-acétoxyéthylène, le butylène 1,2,3,4 tétraol ;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ; les radicaux aromatiques ou diaromatiques substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, par un ou plusieurs groupements portant au moins un hétéroatome et/ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, tels que le 1,4-phénylène, le 1,3-phénylène, le 1,2-phénylène, le 2,6-fluorobenzène, le 4,4'-biphénylène, le 1,3-(5-méthyl benzène), le 1,2-bis(2-méthoxy)benzène, le bis(4-phényl)méthane, le 3,4 benzoate de méthyle, le 1,4-bis(amido méthyl)phényle; les radicaux de type hétérocycliques dérivant de pyridine, comme le 2,6-bispyridine, d'imidazole, d'imidazolium, de triazine.

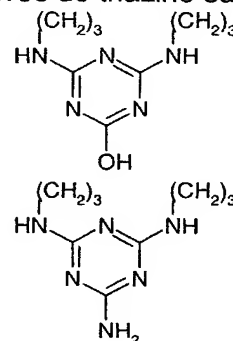
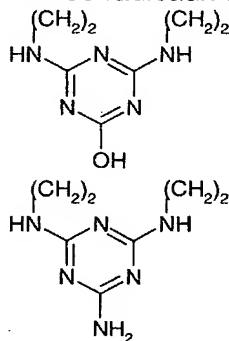
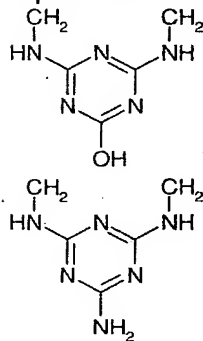
X représente, selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{13}$  ;  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$  ;  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$  ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2-$  ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$  ;  $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-$  avec R représentant un radical alkyle linéaire en  $\text{C}_2-\text{C}_6$  et R' représente un radical alkyle linéaire en  $\text{C}_1-\text{C}_2$  ;  $-\text{R}-\text{N}(\text{R}')-\text{R}''-$  avec R représentant un radical alkyle en  $\text{C}_2-\text{C}_9$ , R' représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_2$  et R'' représentant un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_6$  ;  $-\text{R}-\text{N}^+(\text{R}')_2-\text{R}''-$  avec R représentant un radical alkyle linéaire en  $\text{C}_2-\text{C}_9$ , R', de préférence identiques, représentent un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_2$ , R'' représente un radical alkyle linéaire en  $\text{C}_1-\text{C}_6$  ;  $-\text{CO}-\text{CO}-$ .

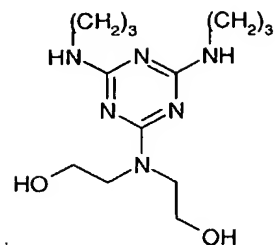
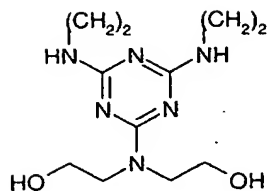
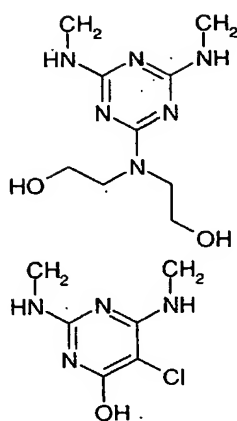
X peut de plus représenter les radicaux divalents de formule suivante :



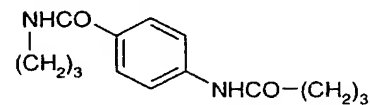
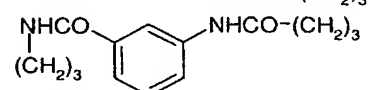
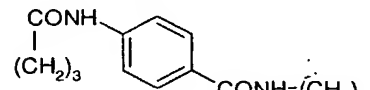
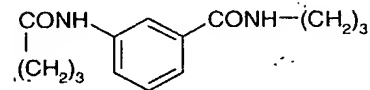
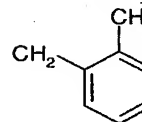
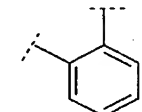
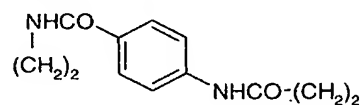
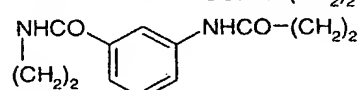
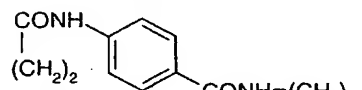
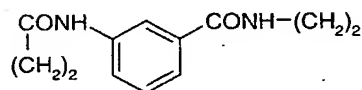
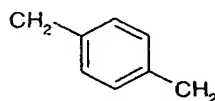
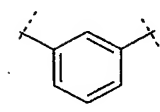
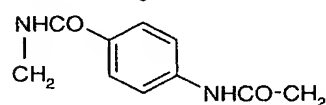
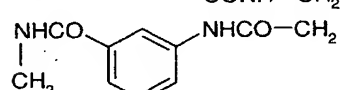
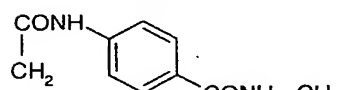
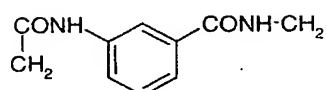
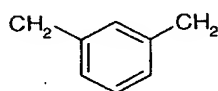
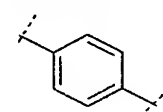
dans laquelle R et R', identiques ou non, représentent un radical alkyle linéaire en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ;

X peut de même être choisi parmi les radicaux divalents dérivés de triazine suivants :





Selon une autre possibilité, X peut représenter les radicaux divalents aromatiques suivants :



- 5 Dans la formule générale de ces composés fluorescents, Y<sup>-</sup> représente un anion organique ou minéral. S'il y a plusieurs anions Y<sup>-</sup>, ces derniers peuvent ou non être identiques.

- 10 Parmi les anions d'origine minérale, on peut citer sans intention de s'y limiter les anions provenant d'atomes d'halogène, tels que les chlorures de préférence, les iodures, les sulfates ou bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les carbonate, les bicarbonates.

- 15 Parmi les anions d'origine organique, on peut citer les anions provenant des sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou atomes

d'halogène. A titre d'exemples non limitatifs, conviennent les acétates, hydroxyactétates, aminoacétates, (tri)chloroacétates, benzoxyactétates, propionates et dérivés portant un atome de chlore, fumarates, oxalates, acrylates, malonates, succinates, lactates, tartrates, glycollates citrates, les benzoates et dérivés portant un radical méthyle ou amino, les alkylsulfates, les tosylates, les benzènesulfonates, toluènesulfonates, etc.

De préférence, le ou les anions Y, identiques ou non, sont choisis parmi le chlore, le sulfate, le méthosulfate, l'éthosulfate.

Enfin, le nombre n, entier, est au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

De préférence les composés fluorescents qui viennent d'être détaillés sont des composés symétriques.

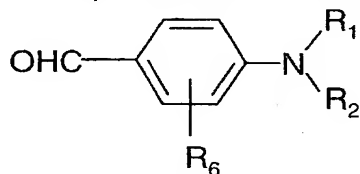
Ces composés peuvent être synthétisés en mettant en faisant réagir dans une première étape de  $\alpha$ -picoline avec un réactif comprenant deux groupes partant qui peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène, de préférence le brome, éventuellement le chlore, ou les groupements de type tolylsulfonyle ou méthylesulfonyle.

Cette première étape peut avoir lieu en présence d'un solvant, bien qu'il ne soit pas obligatoire, comme par exemple le diméthylformamide.

Le nombre de moles d' $\alpha$ -picoline est en général voisin de 2 pour une mole de réactif comprenant les groupes partant.

En outre, la réaction est habituellement mise en œuvre au reflux du réactif et/ou du solvant s'il est présent.

Le produit issu de cette première étape est ensuite contacté avec un aldéhyde correspondant de formule suivante :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_6$  ont les mêmes significations que précédemment indiquées.

Là encore, la réaction peut être effectuée en présence d'un solvant approprié, de préférence au reflux.

Il est à noter que les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  de l'aldéhyde peuvent avoir la signification indiquée dans la formule générale détaillée auparavant.

Il est aussi possible de mettre en œuvre un aldéhyde pour lequel lesdits radicaux représentent des atomes d'hydrogène et effectuer conformément à des méthodes classiques, la substitution de ces atomes d'hydrogène par des radicaux appropriés tels que décrits dans la formule générale une fois la deuxième étape terminée.

On pourra notamment se référer à des synthèses telles que décrites dans US 4256458.

Le ou les colorants fluorescents présents dans la composition selon l'invention  
représentent avantageusement de 0,01 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à  
5 10 % en poids, et de préférence de 0,1 à 5% en poids, du poids total de la composition.

La composition comprend de plus au moins un polymère cationique présentant une  
densité de charge d'au moins 1 meq/g.

Cette densité de charge est déterminée par la méthode de Kjeldahl.

10

Il est rappelé qu'au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique"  
désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements  
ionisables en groupements cationiques.

15 De manière avantageuse, les polymères cationiques utilisables conformément à la  
présente invention peuvent être choisis parmi ceux notamment décrits dans EP 337354  
FR 2270846, FR 2383660, FR 2598611, FR 2470596 et FR 2519863.

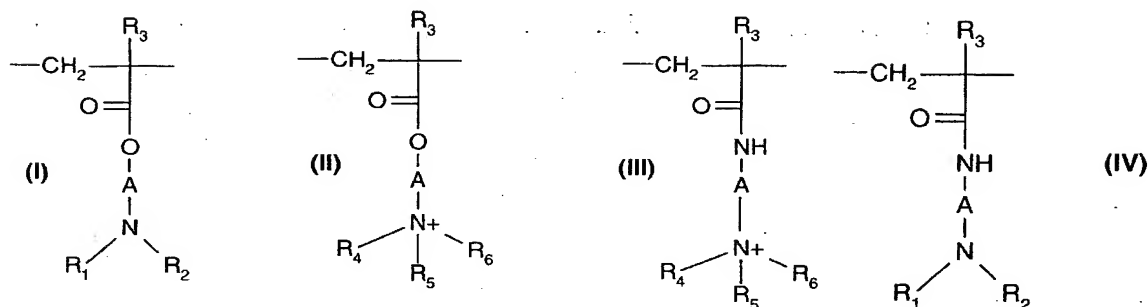
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs  
20 comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire  
pouvant, soit faisant partie de la chaîne principale polymère, soit étant portés par un  
substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en  
25 nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  
 $3 \cdot 10^6$ .

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du  
type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

30 Ce sont des produits connus et sont notamment décrits dans les brevets FR 2505348 ou  
FR 2542997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou  
méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV)  
35 suivantes:



dans lesquelles:

$R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$  ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1\text{--C}_6$ , de préférence en  $\text{C}_2\text{--C}_3$  ou un groupe hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_4$  ;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_{18}$  ou un radical benzyle, et de préférence un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_6$  ;

$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_6$ , et de préférence méthyle ou éthyle ;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination Herculoc par la société Hercules,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium décrits par exemple dans EP 80976 et vendus sous la dénomination Bina Quat P 100 par la société Ciba Geigy,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium vendu sous la dénomination Reten par la société Hercules,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "Gafquat" par la société ISP comme par exemple "Gafquat 734" ou "Gafquat 755" ou bien les produits dénommés "Copolymer 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits dans FR 2077143 et FR 2393573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination Gaffix VC 713 par la société ISP,

- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination Styleze CC 10 par ISP,

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "Gafquat HS 100" par la société ISP.

5  
10 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans FR 1492597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

15 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4131576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

20 Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

25 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans US 3589578 et US 4031307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par exemple chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de Jaguar C13S, Jaguar C15, Jaguar C17 ou Jaguar C162 par la société Meyhall.

30 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2162025 et FR 2280361.

40 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant

de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2252840 et FR 2368508 ;

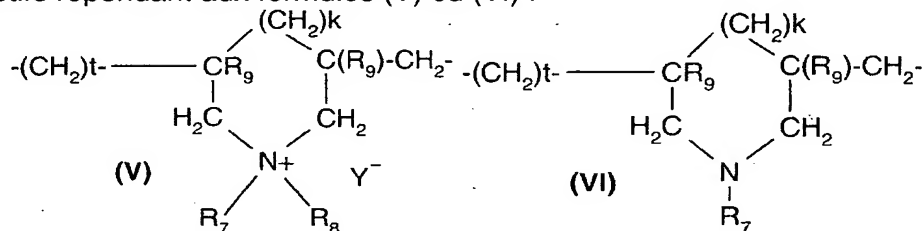
Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylamino-hydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle est en C1-C4 et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1583363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(7) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C3-C8. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits US 3227615 et US 2961347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57", "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules.

(8) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



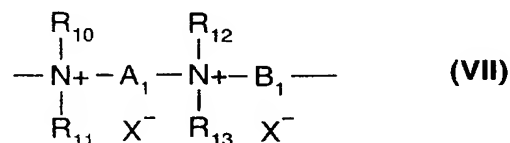
formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, un groupement hydroxyalkyle dans



lequel le groupement alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, un groupement amidoalkyle dont l'alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent encore désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; Y<sup>-</sup> est un anion organique ou minéral tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans FR 2080759 et FR 2190406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Nalco (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "Merquat 550".

(9) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule dans laquelle :

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques dont le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH- R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou non, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$  ;  $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$  où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

5 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical  $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$  ;

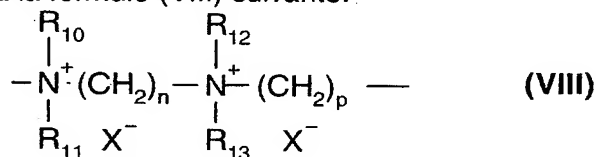
d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$ .

De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise  
10 entre 1000 et 100000.

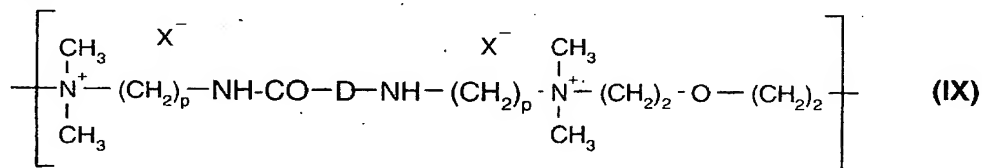
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans FR 2320330, FR 2270846, FR 2316271, FR 2336434, FR 2413907, US 2273780, US 2375853, US 2388614, US 2454547, US 3206462, US 2261002, US 2271378, US 3874870, US 4001432, US 3929990, US 3966904, US 4005193, US 4025617, US 4025627, US 4025653,  
15 US 4026945 et US 4027020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



20 dans laquelle  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(10) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de  
25 formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(CH_2)_r-CO-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $X^-$  est un anion.

30 De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4157388, US 4702906, US 4719282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 122324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(11) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

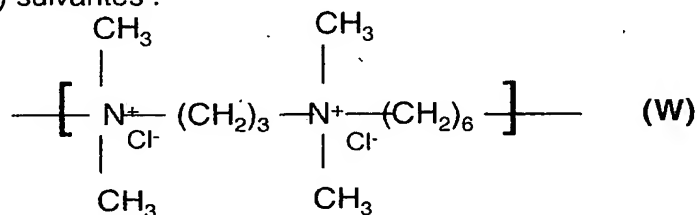
5

(12) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par Cognis, référencé sous le nom de "polyethyleneglycol (15) tallow polyamine" dans le dictionnaire CTFA.

(13) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "Salcare® SC 92" par la Société Ciba. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "Salcare® SC 95 " et "Salcare® SC 96" par la Société Ciba.

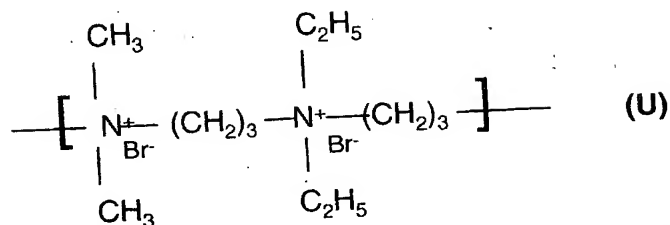
D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréthylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en œuvre les polymères des familles (1), (8), (9) (10) et (13) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;

35



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

- 5 La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 10 Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques usuels.

- 15 Parmi les solvants convenables, on peut citer plus particulièrement, les alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, ou encore les polyols comme  
20 le glycérol. On peut également utiliser comme solvant les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols, et les mélanges de tous ces composés.

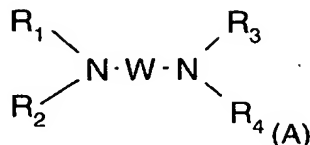
Les solvants usuels décrits ci-dessus, s'ils sont présents, représentent habituellement de 1 à 40 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 25 Le pH de la composition conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ.  
Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants.

- 30 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

- 35 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi

que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (A) suivante :



- 5 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C1-C6 ; R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C6 ou hydroxyalkyle en C1-C6.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut, comprendre, en plus du ou des colorants fluorescents, un ou plusieurs colorants directs additionnels non fluorescents de nature non ionique, cationique ou anionique, qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés. Conviennent notamment les colorants directs benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants :

- 15 - le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino benzène,  
 - le N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène,  
 - le 1-amino-3-méthyl-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène,  
 - le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,  
 - le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,  
 20 - le 1-amino-2-nitro-4-méthylaminobenzène,  
 - la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,  
 - le 1-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-5-chlorobenzène,  
 - la 2-nitro-4-amino-diphénylamine,  
 - le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène,  
 25 - le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène,  
 - le 1-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminobenzène,  
 - le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,  
 - le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,  
 - le 1-méthoxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminobenzène,  
 30 - la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,  
 - le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

35 La composition conforme à l'invention peut également comprendre, en addition ou en remplacement de ces colorants benzéniques nitrés, un ou plusieurs colorants directs additionnels choisis parmi les colorants benzéniques nitrés jaunes, jaune-vert, bleus ou violets, les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphtoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, indigoïdes, xanthéniques,

phénanthridiniques, phtalocyanines, ainsi que les colorants dérivés du triarylméthane, ou leurs mélanges.

Ces colorants directs additionnels peuvent notamment être des colorants basiques parmi  
 5 lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99", ou des colorants directs acides parmi lesquels on peut plus particulièrement citer les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7",  
 10 "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore des colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans WO 95/01772, WO 95/15144 et EP 714954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

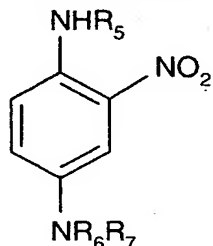
15 Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés jaunes et jaune-vert, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- le 1-méthylamino-2-nitro-5-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxybenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- 20 - le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- le 1,3-di( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- 25 - l'acide 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- 30 - le 1-( $\beta$ -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène,
- 35 - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés bleus ou violets, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- 40 - le 1-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,

- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule suivante :



5 dans laquelle :

- R6 représente un radical alkyle en C1-C4, un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle ou  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $\gamma$ -hydroxypropyle ;
- R5 et R7, identiques ou différents, représentent un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle, - $\beta$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle, ou  $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R6, R7 ou R5 représentant un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle et R6 et R7 ne pouvant désigner simultanément un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle lorsque R6 est un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle, telles que celles décrits dans FR 2 692 572.

15 Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

20 Lorsqu'elle est destinée à la coloration d'oxydation, la composition conforme à l'invention comprend, en plus du ou des colorants fluorescents, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la coloration d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

25 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène diamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine,

la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine et la 4'-aminophényl 1-(3-hydroxy)pyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

5

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-  
10 diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

15

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylène  
20 diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

25

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

30

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

35

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

40

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent avantageusement de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.



Lorsqu'elle est destinée à la coloration d'oxydation, la composition conforme à l'invention peut également comprendre, en plus des colorants fluorescents et des bases d'oxydation, au moins un coupleur de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les colorants fluorescents et la ou les bases d'oxydation.

Les coupleurs utilisables dans la composition conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphthol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent plus particulièrement de 0,0001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

Les sels d'addition avec un agent alcalin utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines et les composés de formule (VIII).

La composition conforme à l'invention peut également comprendre divers adjuvants utilisés classiquement, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques autres que ceux de l'invention ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux, des agents antioxydants, des

agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des cations, des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents stabilisants, des agents opacifiants.

Parmi les agents épaississants, on préfère plus particulièrement utiliser les systèmes épaississants à base de polymères associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

Lorsqu'un ou plusieurs agents tensioactifs sont présents, de préférence de type non ionique, anionique ou encore amphotère, leur teneur représente de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée.

Une forme particulièrement préférée selon la présente invention, la composition se trouve sous la forme d'un shampooing colorant et éclaircissant comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable.

Dans la composition selon l'invention, lorsqu'une ou plusieurs bases d'oxydation sont utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs, ou lorsque le ou les colorants fluorescents sont utilisés dans le cadre d'une coloration directe éclaircissante, alors la composition conforme à l'invention peut en outre renfermer au moins un agent oxydant.

L'agent oxydant peut être choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou à quatre électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

L'invention a également pour objet l'utilisation pour colorer avec un effet éclaircissant des matières kératiniques humaines, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu,

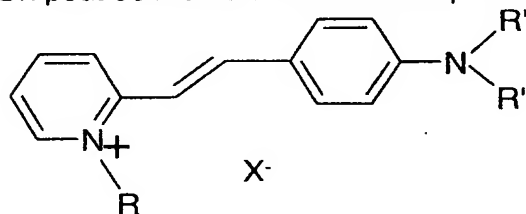
et au moins un polymère cationique présentant une densité de charge d'au moins 1 meq/g.

Dans le cadre de cette utilisation, le composé fluorescent peut être choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

10

A titre de composés plus particuliers, on peut citer les composés de formules F1, F2 et F3 déjà détaillées auparavant.

On peut de même utiliser les composés de structure (F4) suivante :



15

(F4)

formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X<sup>-</sup> un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate. A titre d'exemple de composé de ce type on peut citer le Photosensitizing Dye NK-557 commercialisé par la société UBICHEM, pour lequel R représente un radical éthyle, R' un radical méthyle et X<sup>-</sup> un iodure.

20

Tout ce qui a été décrit auparavant sur les natures et teneurs des divers additifs présents dans la composition reste valable et en sera pas repris dans cette partie.

Selon la présente invention, on entend par matières kératiniques humaines, la peau, les cheveux, les ongles, les cils, et les sourcils, et plus particulièrement la peau foncée et les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

Au sens de l'invention, on entend par peau foncée, une peau dont la luminance L\* chiffrée dans le système C.I.E.L. L\*a\*b\* est inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, sachant par ailleurs que L\*=0 équivaut au noir et L\*=100 au blanc. Les types de peau correspondant à cette luminance sont la peau africaine, la peau afro-américaine, la peau hispano-américaine, la peau indienne et la peau maghrébine.

Au sens de l'invention, on entend par cheveux pigmentés ou colorés artificiellement, des cheveux dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

35

- L'éclaircissement des cheveux est évalué par la "hauteur de ton" qui caractérise le degré ou le niveau d'éclaircissement. La notion de "ton" repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles sont bien connues des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage "Sciences des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278.
- 5 Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.
- 10 Un autre objet de la présente invention concerne donc un procédé de coloration avec effet éclaircissant de fibres kératiniques humaines consistant à mettre en œuvre les étapes suivantes :
- 15 a) on applique sur les fibres kératiniques, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, la composition selon l'invention,
- b) on rince éventuellement lesdites fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince lesdites fibres,
- d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.
- 20 La présente invention a en outre pour objet un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée dans lequel on applique sur la peau, la composition qui vient d'être décrite, puis à sécher ou laisser sécher la peau. De préférence, cette composition ne comprend ni base d'oxydation ni coupleur et n'est pas mise en œuvre en présence d'un agent oxydant.
- 25 Tout ce qui a été précédemment décrit concernant les divers éléments constitutifs de la composition reste valable et l'on pourra s'y reporter.
- 30 Notamment, les procédés selon l'invention sont appropriés pour traiter des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, pigmentées ou colorées artificiellement, ou encore de la peau foncée.
- Plus particulièrement, les fibres qui peuvent être avantageusement traitées par le procédé selon l'invention, présentent une hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).
- 35 De plus, une peau foncée susceptible d'être traitée conformément à l'invention, présente une luminance  $L^*$ , chiffrée dans le système C.I.E.L.  $L^*a^*b^*$ , inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40.
- 40 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé de coloration avec effet éclaircissant des fibres est mis en œuvre avec une composition ne comprenant pas de colorants d'oxydation ni de coupleur et en l'absence d'agent oxydant.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé de coloration avec effet éclaircissant des fibres est mis en œuvre avec une composition ne comprenant pas de colorants d'oxydation ni de coupleur, mais en présence d'agent(s) oxydant(s).

5

Selon une première variante de ces procédés de coloration conformes à l'invention, on applique sur les fibres, et notamment les cheveux, au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on

10

rinçage final.

Selon une deuxième variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les fibres, et notamment les cheveux au moins une composition telle que définie précédemment sans rinçage final.

15

Selon une troisième variante de procédé de coloration conforme à l'invention, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'invention comprenant éventuellement au moins une base d'oxydation et/ou un coupleur et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, et notamment les cheveux, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince les fibres, on les lave éventuellement au shampooing, on les

20

25

rinçage final.

Le temps nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les fibres, notamment les cheveux, est d'environ 5 à 60 minutes et plus particulièrement d'environ 5 à 40 minutes.

30

La température nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40 °C.

35

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour la coloration avec effet éclaircissant des fibres kératiniques et notamment des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'invention, et au moins un autre compartiment renfermant une composition comprenant au moins un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les fibres le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR 2 586 913.

40

Il est à noter que la composition selon l'invention, si elle est utilisée pour traiter des fibres kératiniques, telles que des cheveux châains par exemple, permet d'atteindre les résultats suivants :

5 Si l'on mesure la réflectance des cheveux lorsqu'on les irradie avec de la lumière visible dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 700 nanomètres, et que l'on compare les courbes de réflectance en fonction de la longueur d'onde, des cheveux traités avec la composition de l'invention et des cheveux non traités, on constate que la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités, dans une gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, est supérieure à celle correspondant aux  
10 cheveux non traités.

Cela signifie que, dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 nanomètres, il existe au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités est supérieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités. On entend par "supérieure", un écart d'au moins  
15 0,05% de réflectance, et de préférence d'au moins 0,1%.

Il est précisé toutefois qu'il peut exister dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 nanomètres, une ou plusieurs plages où la courbe de réflectance correspondant aux fibres traitées est soit superposable, soit inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux fibres non traitées.

20 De préférence, la longueur d'onde où l'écart est maximal entre la courbe de réflectance des cheveux traités et celle des cheveux non traités, se situe dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

25 En outre, et de préférence, la composition selon l'invention est susceptible d'éclaircir les cheveux et la peau dans une nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L  $L^*a^*b^*$  présente une variable  $b^*$  supérieure ou égale à 6, avec un rapport  $b^*/$ valeur absolue de  $a^*$ , supérieur à 1,2 selon le test de sélection décrit ci-dessous.

### 30 Test de sélection

La composition est appliquée sur des fibres kératiniques châtain, plus particulièrement des cheveux, à raison de 10 grammes de composition pour 1 gramme de fibres châtain. La composition est étalée de façon à recouvrir l'ensemble des fibres. On laisse la composition agir pendant 20 minutes à température ambiante (20 à 25°C). Les fibres  
35 sont ensuite rincées à l'eau puis lavées avec un shampoing à base de lauryléther sulfate. Elles sont ensuite séchées. On mesure alors les caractéristiques spectrophotométriques des fibres pour en déterminer les coordonnées  $L^*a^*b^*$ .

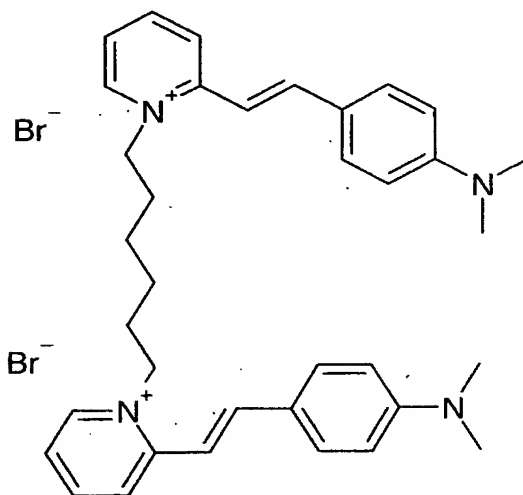
Dans le système C.I.E.L  $L^*a^*b^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  indiquent deux axes de couleurs,  $a^*$  indique l'axe de couleur vert/rouge ( $+a^*$  est rouge,  $-a^*$  est vert) et  $b^*$  l'axe de couleur bleu/jaune ( $+b^*$  est jaune et  $-b^*$  est bleu) ; des valeurs proches de zéro pour  $a^*$  et  $b^*$  correspondent  
40 à des nuances grises.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

5

## EXEMPLES

### Composé fluorescent



- 10 On fait réagir 93 g de 2-picoline avec 120g de 1,6 dibromohexane dans le diméthylformamide à 110°C pendant 5 heures.  
On récupère le produit précipité, et on le filtre.

- On solubilise 109 g du produit obtenu précédemment dans du méthanol et l'on ajoute  
15 82,82 g de p-diméthylaminobenzaldéhyde en deux fois, en présence de pyrrolidine.  
On laisse ensuite pendant 30 minutes.  
On récupère le produit sous forme précipitée.

- Analyse par spectroscopie de masse : 266.  
20 Analyse élémentaire : C : 62,43 % ; H : 6,40 % ; Br : 23,07 % ; N : 8,09 %.  
La formule est la suivante C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>.2Br.

### Compositions

<b>Composition</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Composé fluorescent	1%	1%
Merquat 100 (*)	1 %	-
Salcare SC95 (**)	-	1 %
Eau distillée	qsp. 100%	qsp. 100%

(\*) homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium (Nalco)

(\*\*) homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (Ciba)

### **Coloration**

5

Chaque composition est appliquée sur une mèche de cheveux châains naturels (hauteur de ton 4) avec un temps de pose de 20 minutes.

Les mèches sont ensuite rincées et séchées au casque pendant 30 minutes.

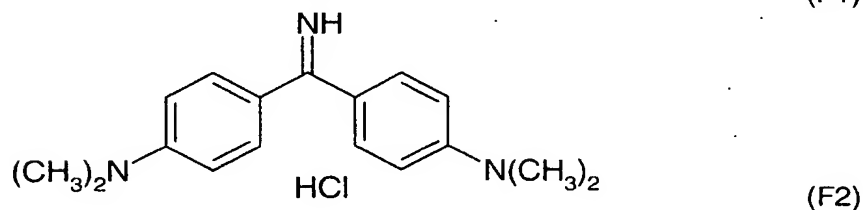
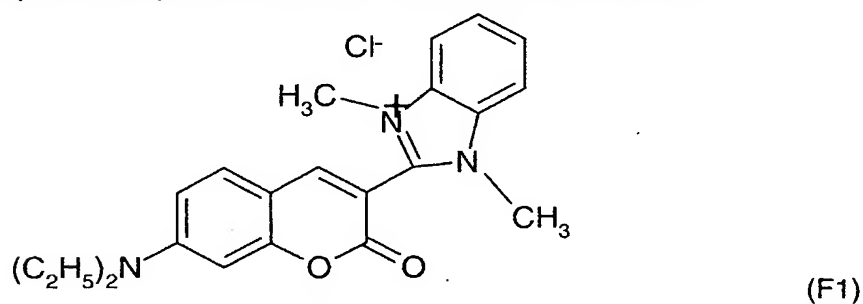
10

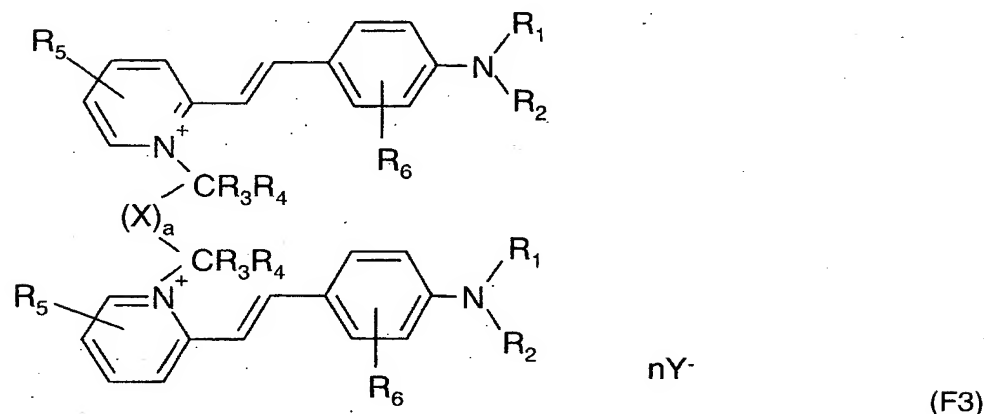
On obtient un net effet d'éclaircissement sur les mèches ainsi traitées.



**REVENDEICATIONS**

1. Composition, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu, et au moins un polymère cationique présentant une densité de charge d'au moins 1 meq/g ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.
2. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
3. Composition l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé fluorescent est choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphtalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.
4. Composition l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé fluorescent est de formule suivante :





dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou

groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

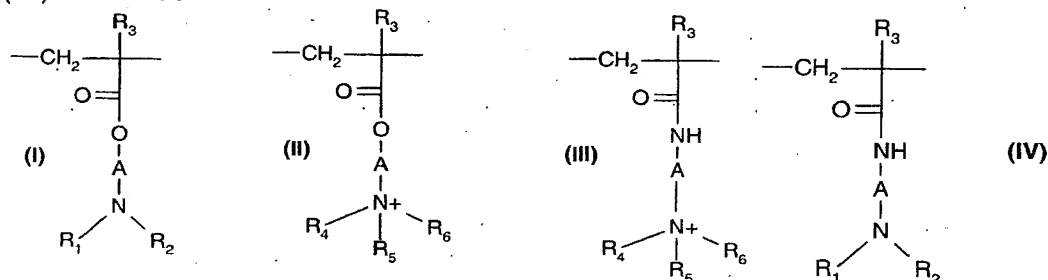
- 5
    - un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
  - 10
    - un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
  - 15
    - un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
  - 20
    - un radical dicarbonyle ;
    - le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;
- a étant égal à 0 ou 1 ;
- Y<sup>-</sup>, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;
- n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale comprise entre 0,01 et 20% en poids, plus particulièrement comprise entre 0,05 à 10% en poids, de préférence comprise entre 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère cationique est un homopolymère ou copolymère, linéaire, statistique, greffé ou à blocs, et comprend au moins un groupement cationique et/ou ionisable en groupement cationique choisi parmi les groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires faisant partie de la chaîne principale du polymère ou être porté par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère cationique est choisi parmi les polymères suivants :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou un groupe hydroxyalkyle dont l'alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical benzyle;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire;

(3) Les dérivés de cellulose cationiques;

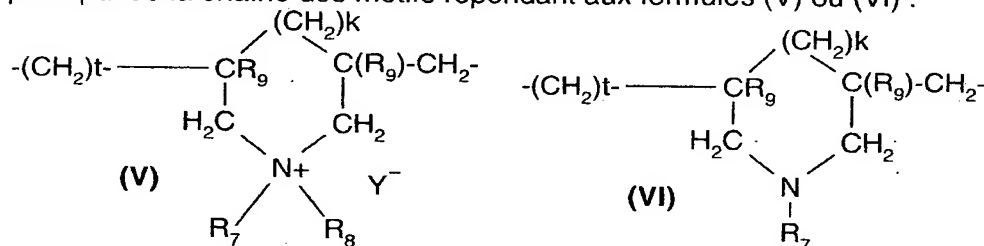
(4) Les polysaccharides cationiques d'origine végétale;

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkyle ou hydroxyalkyle linéaires ou ramifiés, éventuellement interrompus par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères;

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau, éventuellement réticulés;

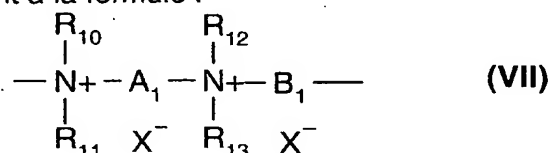
(7) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique;

(8) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymères ou de copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI):



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, un groupement amidoalkyle dont l'alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent encore désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique ; Y<sup>-</sup> est un anion organique ou minéral ;

(9) Les polymères de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

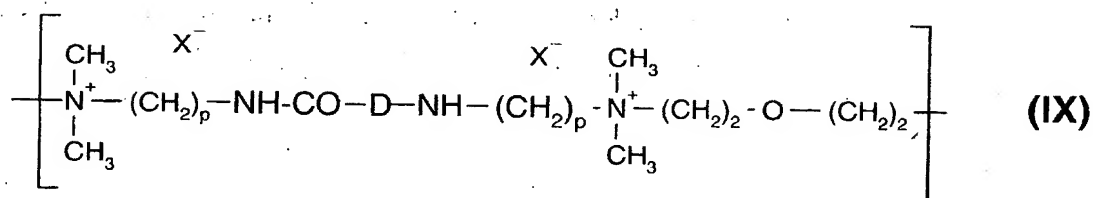
R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés, insaturés ou aromatiques, en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, des radicaux hydroxyalkyl linéaires ou ramifiés, dont la partie alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, des radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, substitués par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>14</sub>-D avec R<sub>14</sub> représentant un radical alkyle et D un groupement ammonium quaternaire, ou forment ensemble ou séparément, avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des radicaux linéaires ou non, saturés ou non, en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, éventuellement substitués ou interrompus par un ou plusieurs cycles aromatiques, atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements portant au moins un de ces atomes ;

X<sup>-</sup> désigne un anion organique ou minéral ;

A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n est compris entre 1 et 100, et D désigne un reste glycol, diamine bis-secondaire, diamine bis-primaire, uréylène ;

(10) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion organique ou minéral ;

- 5      (11) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;
- (12) Les polyamines ;
- (13) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) trialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ammonium.
  
- 10    8.    Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en polymère cationique représente 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition, plus particulièrement 0,1 et 10 % en poids par rapport à la même référence.
  
- 15    9.    Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif non ionique, anionique ou amphotère.
  
- 20    10.    Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en tensioactif représente 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.
  
- 25    11.    Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.
  
- 30    12.    Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ainsi que les colorants dérivés du triarylméthane, ou leurs mélanges.
  
- 35    13.    Composition selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.

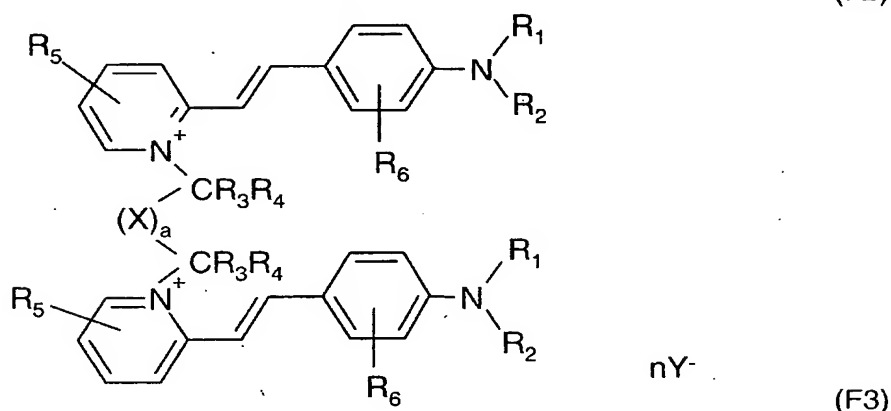
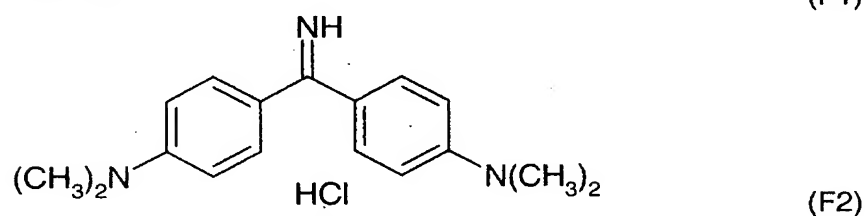
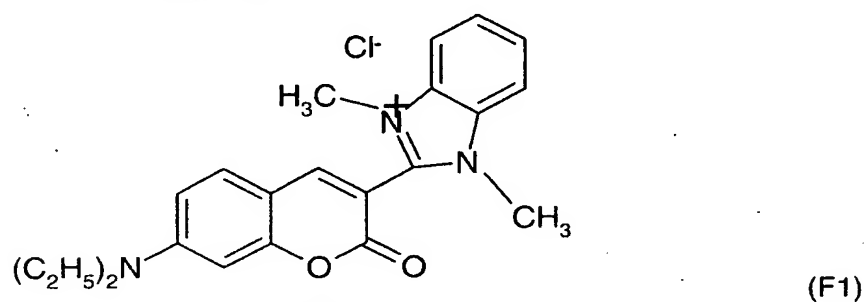
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un shampoing éclaircissant et colorant.
- 5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 10 16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids, plus particulièrement 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylène diamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 20 18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids, plus particulièrement 0,005 à 5 % en poids, du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 19. Composition, caractérisée en ce qu'elle comprend la composition selon l'une des revendications 1 à 13 et 15 à 18, et au moins un agent oxydant.
- 30 20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons, et de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- 35 21. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- 40 a) on applique sur lesdites fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement les fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les fibres,
- d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'une des revendications 1 à 13 et 15 à 18, et d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on les rince, on les lave éventuellement au shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisé par le fait que la composition est appliquée sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.
24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que les fibres kératiniques humaines sont pigmentées ou colorées artificiellement.
25. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée, caractérisé en ce que l'on applique sur la peau une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis on sèche ou on laisse sécher la peau.
26. Dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des fibres kératiniques, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'une des revendications 1 à 13 et 15 à 18, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.
27. Utilisation pour la coloration avec effet éclaircissant de matières kératiniques, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu, et au moins un polymère cationique présentant une densité de charge d'au moins 1 meq/g.
28. Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28, caractérisée en ce que le composé fluorescent est choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphtalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents



monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :

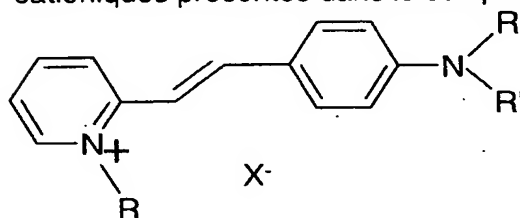


- dans laquelle :
- R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- 5
- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10
- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;
- R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone
- 15
- éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;
- R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un
- 20
- atome d'halogène ;
- X représente :
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au
- 25
- moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4
- 30
- atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au
- 35
- moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- un radical dicarbonyle ;
  - le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;
- 40
- a étant égal à 0 ou 1 ;
- Y<sup>-</sup>, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent ;



(F4)

formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate.

5

31. Utilisation selon la revendication 27 à 30, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des fibres kératiniques pigmentées ou colorées artificiellement, en particulier des cheveux, ou de la peau foncée.

10

32. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les cheveux présentent une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA03103/BN/CW	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0304026	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition de coloration pour matières kératiniques humaines comprenant un colorant fluorescent et un polymère cationique, procédé et utilisation			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PLOS	
Prénoms		Grégory	
Adresse	Rue	5 passage du Chemin Vert	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SAMAIN	
Prénoms		Henri	
Adresse	Rue	14, Rue du Coteau	
	Code postal et ville	91570	BIEVRES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 17 Novembre 2003  Catherine WATTREMEZ			